

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 3月 2日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-057589

[ST.10/C]:

[JP2001-057589]

出 願 人

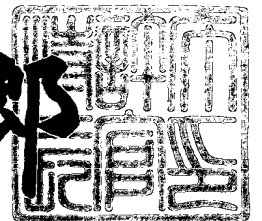
Applicant(s):

日産化学工業株式会社

2003年 5月30日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3041211

【書類名】 特許願

【整理番号】 4211000

【提出日】 平成13年 3月 2日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08G 12/32

【発明者】

 【住所又は居所】 富山県婦負郡婦中町笹倉 6 3 5 日産化学工業株式会社
富山工場内

 【氏名】 小澤 雅昭

【発明者】

 【住所又は居所】 富山県婦負郡婦中町笹倉 6 3 5 日産化学工業株式会社
富山工場内

 【氏名】 吉田 章

【特許出願人】

 【識別番号】 000003986

 【氏名又は名称】 日産化学工業株式会社

 【代表者】 藤本 修一郎

 【電話番号】 047-465-1120

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 005212

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 コロイダルシリカで表面被覆された球状メラミン系硬化樹脂粒子の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記の (a) 及び (b) の各工程：

(a) 水性媒体中、粒子径 3 ～ 7 0 n m のコロイダルシリカの懸濁下で、メラミン類とアルデヒド類を塩基性条件下で反応させて、水に可溶なメラミン系樹脂の初期縮合物の水溶液を調製する工程、及び

(b) (a) 工程で得られた水溶液に酸触媒を加えて、メラミン系樹脂粒子を析出させる工程、
からなることを特徴とする、コロイダルシリカで表面被覆された球状メラミン系硬化樹脂粒子の製造方法。

【請求項 2】 メラミン類 1 0 0 重量部に対して、コロイダルシリカを 0 . 5 ～ 1 0 0 重量部存在させることを特徴とする請求項 1 に記載のコロイダルシリカで表面被覆された球状メラミン系硬化樹脂粒子の製造方法。

【請求項 3】 コロイダルシリカが水性シリカゾルであることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のコロイダルシリカで表面被覆された球状メラミン系硬化樹脂粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、コロイダルシリカで表面被覆された球状メラミン系硬化樹脂粒子の製造方法に関するものである。本発明のコロイダルシリカで表面被覆された球状メラミン系硬化樹脂粒子は、特に耐水性に優れ、耐溶剤性、耐熱性も良好で、粒子径分布が狭いという特徴を有し、各種研磨剤、塗料、インキ、艶消し剤、樹脂フィラー、樹脂フィルムの滑り性向上剤、クロマト充填剤、光学材料、磁性材料等として好適に利用される。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

球状メラミン系硬化樹脂粒子の製造方法としては、種々の方法が提案されている。特開昭50-45852号公報には、ベンゾグアナミン、メラミン、ホルムアルデヒドを所定のpH範囲で反応させた初期縮合物を、攪拌状態下にある親水性の高分子保護コロイド水溶液に投入して乳化させて、次いで酸等の硬化触媒を加えて硬化反応させる方法が開示されている。また特開昭62-68811号公報には、メラミン及び／又はベンゾグアナミンとホルムアルデヒドとの水親和性初期縮合物を、アニオン性または非イオン性の界面活性剤を含む水性液中で炭素数10～18のアルキル基を有するアルキルベンゼンスルホン酸の懸濁下に縮合硬化させる方法が開示されている。これらの方法は、狭い粒子系分布を有する球状メラミン系硬化樹脂粒子が得られるが、分散剤として水溶性の保護コロイドや界面活性剤を使用しているために、これらが得られる硬化樹脂粒子中に混入するので耐水性が低下しやすいという課題がある。

【0003】

特開昭52-16594号公報は、染料で着色された未硬化のベンゾグアナミン系樹脂の乳化物に、0.05ミクロン以下の超微粒子状シリカと硬化触媒を添加して乳化状態で硬化反応させる方法が述べられている。該方法においてもベンゾグアナミン系樹脂の乳化物の合成時に水溶性保護コロイドが使用され、前記のごとく耐水性が低下しやすいという課題がある。該方法で使用される超微粒子状シリカはベンゾグアナミン系硬化樹脂粒子の凝集防止を目的とした分散性向上剤として使用されている。

【0004】

水溶性の保護コロイドや界面活性剤を使用せずに球状メラミン系硬化樹脂粒子を得る方法も提案されている。特開昭50-151989号公報では、フェノール類、尿素類および芳香族アミン類から選ばれた縮合成分とアルデヒド類とを、不活性有機媒体中で無機質粉末の懸濁下に縮合反応させる方法が開示されているが、該方法は反応溶媒に有機溶媒を使用するので製造コスト及び環境負荷が高くなり経済的ではない。特開昭62-10126号公報には、水性媒体中で塩基性触媒とフッ化カルシウム、フッ化マグネシウム、フッ化ストロンチウムからなる実質的に水に不溶性の無機塩類の懸濁下でメラミンとアルデヒド類を反応させる

方法が述べられている。この方法で得られる硬化樹脂粒子は表面が実質的に水に不溶な無機塩類で被覆されるので耐水性は良好であるが、硬化樹脂粒子の粒子径は当該公報実施例 1 で約 $10\ \mu\text{m}$ の例が開示されているのみであり、例えばサブミクロンオーダーの粒子径を得ることは述べられておらず、粒子径制御範囲の面で課題がある。硬化樹脂粒子の適用用途範囲を拡大させるために、広い範囲で粒子径制御できる方法の開発が望まれている。

【 0 0 0 5 】

【発明が解決しようとする課題】

上記の様に従来の方法では球状メラミン系硬化樹脂粒子の合成時に、水溶性界面活性剤を使用する場合には耐水性の低下が、また無機化合物を使用する場合には得られる樹脂粒子の粒子径を広い範囲で制御することが困難であるという点が課題である。

【 0 0 0 6 】

本発明の目的は、特に耐水性に優れた、コロイダルシリカで表面被覆された球状メラミン系硬化樹脂粒子の製造方法を提供しようとするものである。更にサブミクロンからミクロンオーダーまでの広い範囲で粒子径制御を行うことが可能である、当該球状メラミン系硬化樹脂粒子の製造方法を提供しようとするものである。

【 0 0 0 7 】

【課題を解決するための手段】

上記目的は、以下の本発明によって達成される。すなわち本発明は、下記の（a）及び（b）の各工程：

（a）水性媒体中、粒子径 $3 \sim 70\ \text{nm}$ のコロイダルシリカの懸濁下で、メラミン類とアルデヒド類を塩基性条件下で反応させて、水に可溶なメラミン系樹脂の初期縮合物の水溶液を調製する工程、及び

（b）（a）工程で得られた水溶液に酸触媒を加えて、メラミン系樹脂粒子を析出させる工程、

からなることを特徴とする、コロイダルシリカで表面被覆された球状メラミン系硬化樹脂粒子の製造方法である。

【 0 0 0 8 】

上記方法で得られるコロイダルシリカで表面被覆された球状メラミン系硬化樹脂粒子は、平均粒子径が0.05～100 μ mであることを特徴とする。

【 0 0 0 9 】

本発明者は、粒子径3～70 nmのコロイダルシリカが存在した水性媒体中で、水に可溶なメラミン系樹脂の初期縮合物の水溶液を調製した後、酸触媒を加えて硬化反応を行うことにより、球状メラミン系硬化樹脂粒子が容易に析出することを見出し、更に粒子径3～70 nmのコロイダルシリカの懸濁下ではメラミン系硬化樹脂粒子の粒子径を広い範囲で制御できることが分かり、本発明を完成した。本発明のメラミン系硬化樹脂粒子の製造において、コロイダルシリカの作用機構は明らかではないが、おそらくメラミン系樹脂中のアミノ基とコロイダルシリカ粒子表面に存在するシラノール基が水素結合的に作用するために、メラミン系硬化樹脂粒子の析出時にコロイダルシリカが界面活性剤としての役割を果たしていると考えられる。

【 0 0 1 0 】

本発明で得られるコロイダルシリカで表面被覆された球状メラミン系硬化樹脂粒子とは、メラミン系硬化樹脂粒子の表面上にコロイダルシリカが固着していることを意味しており、この形態は電子顕微鏡を用いた撮影写真などによって容易に観察することができる。

【 0 0 1 1 】

【発明の実施の形態】

まず本発明の（a）工程について具体的に説明する。（a）工程で使用されるメラミン類としては、メラミン、特開平9-143238号公報で開示されているメラミンのアミノ基の水素をアルキル基、アルケニル基、フェニル基で置換したトリアジン誘導体や、特開平5-202157号公報で開示されているメラミンのアミノ基の水素をヒドロキシアルキル基、ヒドロキシアルキル（オキサアルキル）_n基、アミノアルキル基で置換した置換メラミンなどを使用できる。この中で安価なメラミンが最も好ましい。またメラミン類の一部を尿素、チオ尿素、エチレン尿素等の尿素類、ベンゾグアナミン、アセトグアナミン等のグアナミン

類、フェノール、クレゾール、アルキルフェノール、レゾルシン、ハイドロキノン、ピロガロールなどのフェノール類で置きかえることもできる。

【 0 0 1 2 】

アルデヒド類としては、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、フルフラールなどが挙げられるが、安価でメラミン類との反応性が良いホルムアルデヒドやパラホルムアルデヒドが好ましい。アルデヒド類はメラミン類 1 モルに対して 1. 1 ~ 6. 0 モル、特に 1. 2 ~ 4. 0 モル使用することが好ましい。

【 0 0 1 3 】

本発明の (a) 工程で使用する媒体としては水が最も好ましい。また水の一部を、水に可溶する有機溶媒に置き換えた混合溶液も使用でき、この場合メラミン系樹脂の初期縮合物を溶解することが可能な有機溶媒を選択すると良い。好ましい有機溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、プロパノールなどのアルコール類、ジオキサン、テトラヒドロフラン、1, 2-ジメトキシエタン等のエーテル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルオキシドなどの極性溶媒が挙げられる。

【 0 0 1 4 】

コロイダルシリカは、粒子径 3 ~ 7 0 n m のものが使用される。沈降性シリカパウダー、気相法シリカパウダーなどのパウダー状のコロイダルシリカを使用することもできるが、好ましくは媒体中で一次粒子レベルまで安定分散させたコロイダルシリカのゾルを使用すると良い。コロイダルシリカのゾルとしては水性シリカゾルとオルガノシリカゾルがありどちらも適用可能であるが、メラミン系樹脂の製造に水性媒体を用いるため、コロイダルシリカのゾルの分散安定性の面から水性シリカゾルを使用することが最も好ましい。コロイダルシリカのゾル中のシリカ濃度は 5 ~ 5 0 重量% のものが一般に市販されており、容易に入手できて好ましい。コロイダルシリカの粒子径が 7 0 n m を超える場合は、後の (b) 工程で析出するメラミン系硬化樹脂は球状粒子になり難くなる。メラミン系硬化樹脂粒子の粒子径は、メラミン系樹脂濃度にもよるが、一般的にコロイダルシリカの粒子径が小さいほど小さくなる傾向にある。コロイダルシリカの添加量は、メ

ラミン類 1 0 0 重量部に対して 0. 5 ~ 1 0 0 重量部、特に 1 ~ 5 0 重量部存在させることが好ましい。0. 5 重量部未満では (b) 工程で球状メラミン系硬化樹脂粒子を得ることが困難になる。また 1 0 0 重量部を超えても球状メラミン系硬化樹脂粒子が得られるが、必要以上の量となるだけであり経済的でない。

【 0 0 1 5 】

本発明の (a) 工程において、メラミン類とアルデヒド類の反応は塩基性条件下で行われる。一般的なメラミン樹脂に使用される塩基性触媒を使用し、反応液の pH を 7 ~ 1 0 に調整して反応を行うことが好ましい。塩基性触媒としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア水などが好適に使用できる。反応は、通常 5 0 ~ 8 0 °C で行えばよく、分子量 2 0 0 ~ 7 0 0 程度の水に可溶なメラミン系樹脂の初期縮合物の水溶液が調製される。

【 0 0 1 6 】

次に (b) 工程について説明する。(b) 工程の硬化反応で使用する酸触媒としては特に制限はなく、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸や、メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸、スルファミン酸などのスルホン酸類、ギ酸、シュウ酸、安息香酸、フタル酸などの有機酸などが挙げられる。

【 0 0 1 7 】

(b) 工程において、(a) 工程で得られた初期縮合物の水溶液に酸触媒を加えて硬化反応を行うが、通常は酸触媒添加後、数分でメラミン系樹脂粒子が析出する。硬化反応は、反応液の pH を酸触媒により 3 ~ 7 に調整して、7 0 ~ 1 0 0 °C で行うことが好ましい。

【 0 0 1 8 】

以上の (a) 及び (b) 工程にて製造された、コロイダルシリカで表面被覆された球状メラミン系硬化樹脂粒子は、一般的な濾過または遠心分離した固形分を乾燥したり、または樹脂粒子の水分散スラリーを直接噴霧乾燥することにより、粉末状の粒子として得ることができる。本発明で得られるコロイダルシリカで表面被覆された球状メラミン系硬化樹脂粒子は、平均粒子径が 0. 0 5 ~ 1 0 0 μ m である。

【 0 0 1 9 】

【実施例】

以下に実施例、比較例をもって本発明を更に詳細に説明する。

【 0 0 2 0 】

実施例1

攪拌機、還流コンデンサー及び温度計を装備した2 Lの反応フラスコに、メラミン50.0 g、37%ホルマリン96.5 g、水性シリカゾル〔日産化学工業（株）製 スノーテックスS（商品名）：SiO₂濃度30.5重量%、pH10.0、粒子径7～9 nm〕26.7 g、水720 gを仕込み、25%アンモニア水にてpHを8.5に調整した。その後、攪拌しながら昇温し、温度を70℃に保ち、30分反応させてメラミン樹脂の初期縮合物の水溶液を調製した。この時点でのメラミン樹脂の分子量は、GPC法（ポリスチレン換算）にて測定したところ280であった。次に得られた初期縮合物の水溶液に70℃を維持したまま、ドデシルベンゼンスルホン酸の10重量%水溶液を添加してpHを7.0に調整した。約20分後に反応系内が白濁して硬化樹脂粒子が析出した。その後、温度を90℃まで昇温して3時間硬化反応を続けた。冷却後、得られた反応液を濾過、乾燥して平均粒子径0.24ミクロンの硬化樹脂粒子を得た。この硬化樹脂粒子を電子顕微鏡〔透過型電子顕微鏡（TEM）及び走査型電子顕微鏡（SEM）〕にて観察したところ、球状で硬化樹脂粒子の表面がコロイダルシリカで被覆されていることが確認された。

【 0 0 2 1 】

実施例2

攪拌機、還流コンデンサー及び温度計を装備した2 Lの反応フラスコに、メラミン50.0 g、37%ホルマリン96.5 g、水性シリカゾル〔日産化学工業（株）製 スノーテックスN（商品名）：SiO₂濃度20.3重量%、pH9.5、粒子径10～20 nm〕40.1 g、水720 gを仕込み、25%アンモニア水にてpHを8.5に調整した。その後、攪拌しながら昇温し、温度を70℃に保ち、30分反応させてメラミン樹脂の初期縮合物の水溶液を調製した。この時点でのメラミン樹脂の分子量は、GPC法（ポリスチレン換算）にて測定し

たところ 280 であった。次に得られた初期縮合物の水溶液に 70℃を維持したまま、ドデシルベンゼンスルホン酸の 10 重量%水溶液を添加して pH を 6.0 に調整した。約 5 分後に反応系内が白濁して硬化樹脂粒子が析出した。その後、温度を 90℃まで昇温して 3 時間硬化反応を続けた。冷却後、得られた反応液を濾過、乾燥して平均粒子径 0.93 ミクロンの硬化樹脂粒子を得た。この硬化樹脂粒子を電子顕微鏡 (TEM 及び SEM) にて観察したところ、球状で硬化樹脂粒子の表面がコロイダルシリカで被覆されていることが確認された。

【 0 0 2 2 】

実施例 3

攪拌機、還流コンデンサー及び温度計を装備した 2 L の反応フラスコに、メラミン 150 g、37%ホルマリン 290 g、水性シリカゾル〔日産化学工業(株)製 スノーテックス N (商品名) : SiO_2 濃度 20.3 重量%、pH 9.5、粒子径 10~20 nm〕40.0 g、水 560 g を仕込み、25%アンモニア水にて pH を 8.0 に調整した。その後、攪拌しながら昇温し、温度を 70℃に保ち、30 分反応させてメラミン樹脂の初期縮合物の水溶液を調製した。この時点でのメラミン樹脂の分子量は、GPC 法 (ポリスチレン換算) にて測定したところ 310 であった。次に得られた初期縮合物の水溶液に 70℃を維持したまま、パラトルエンスルホン酸・一水和物の 10 重量%水溶液を添加して pH を 5.5 に調整した。約 5 分後に反応系内が白濁して硬化樹脂粒子が析出した。その後、温度を 90℃まで昇温して 3 時間硬化反応を続けた。冷却後、得られた反応液を濾過、乾燥して平均粒子径 10.3 ミクロンの硬化樹脂粒子を得た。この硬化樹脂粒子を電子顕微鏡 (TEM 及び SEM) にて観察したところ、球状で硬化樹脂粒子の表面がコロイダルシリカで被覆されていることが確認された。

【 0 0 2 3 】

比較例 1

コロイダルシリカを使用しなかったほかは、実施例 1 と同様に行った。得られた反応液を濾過、乾燥して平均粒子径 88 ミクロンの硬化樹脂粉末を得た。この粉末を電子顕微鏡 (TEM 及び SEM) にて観察したところ、球状硬化樹脂粒子を形成していなかった。

【 0 0 2 4 】

比較例 2

水性シリカゾル〔日産化学工業（株）製 スノーテックス Z L（商品名）：S i O₂濃度 4 0 . 5 重量%、p H 9 . 8、粒子径 7 0 ~ 1 0 0 n m〕を 6 6 . 8 g 使用したほかは、実施例 1 と同様に行った。得られた反応液を濾過、乾燥して平均粒子径 3 8 ミクロンの硬化樹脂粉末を得た。この粉末を電子顕微鏡（T E M 及び S E M）にて観察したところ、球状硬化樹脂粒子を形成していなかった。

【 0 0 2 5 】

【発明の効果】

本発明により、特に耐水性に優れ、耐溶剤性、耐熱性も良好で、狭い粒子径分布を有することを特徴とする、コロイダルシリカで表面被覆された球状メラミン系硬化樹脂粒子を得ることができる。更に本発明の製造方法では、サブミクロンオーダーからミクロンオーダーまでの広い範囲で粒子径制御を行うことが可能である。本発明のコロイダルシリカで表面被覆された球状メラミン系硬化樹脂粒子は、各種研磨剤、塗料、インキ、艶消し剤、樹脂フィラー、樹脂フィルムの滑り性向上剤、クロマト充填剤、光学材料、磁性材料等として好適に利用される。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐水性に優れた、コロイダルシリカで表面被覆された球状メラミン系硬化樹脂粒子の製造方法、更にサブミクロンからミクロンオーダーまでの広い範囲で粒子径制御を行うことが可能である、当該球状メラミン系硬化樹脂粒子の製造方法を提供すること。

【解決手段】 水性媒体中、粒子径 3 ～ 7 0 n m のコロイダルシリカの懸濁下で、メラミン類とアルデヒド類を塩基性条件下で反応させて、水に可溶なメラミン系樹脂の初期縮合物の水溶液を調製する（a）工程、及び（a）工程で得られた水溶液に酸触媒を加えて、メラミン系樹脂粒子を析出させる（b）工程、からなることを特徴とする、コロイダルシリカで表面被覆された球状メラミン系硬化樹脂粒子の製造方法。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 3 9 8 6]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 9 日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区神田錦町 3 丁目 7 番地 1

氏 名 日産化学工業株式会社